第27卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.5
2015年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2015

专题介绍

耐候钢表面锈层及其稳定化处理现状与发展趋势

石振家[1,2] 王 雷[1] 陈 楠[2] 郝 龙[2] 董俊华[2] 柯 伟[2]

1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院 沈阳 110159;
2. 中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀研究中心 沈阳 110016

摘要: 综述了耐候钢表面稳定化锈层的形成、组成及其结构,并讨论了影响耐候钢表面锈层稳定化的因素;介绍了主要的锈层稳定化处理技术;同时,指出了耐候钢表面锈层稳定化技术的研究出发点,并对该技术的发展趋势进行了展望。

关键词: 耐候钢 稳定锈层 稳定化处理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0503-06

1 前言

腐蚀是钢铁损耗的主要形式之一,2003年完成的《中国腐蚀调查报告》表明,我国腐蚀总损失约为国民经济生产总值 (GDP) 的5%[1],其中因大气腐蚀造成的损耗占腐蚀总损失的一半以上[2]。据统计,在大气中使用的钢材量约占生产总量的60%以上[3]。为解决钢在大气中易发生锈蚀的问题,人们研发了耐候钢。

耐候钢是指通过添加少量合金元素 (如Cu,P,Cr,Ni,Mn,Mo,Al等),使其在大气中具有比普碳钢耐蚀性能更好的一种低合金钢[4],其表面能在长期曝晒情况下形成保护性锈层[5],从而有效阻滞腐蚀介质的渗入和传输。它的耐大气腐蚀性能可以达到普通碳钢的2~8倍[6],并且使用时间愈长,其耐候的作用愈突出。耐候钢还具有优良的力学、焊接等性能[7]。由于耐候钢可以在一些环境下直接使用,而无需进行涂漆等表面防护处理,故耐候钢品种的开发与腐蚀研究一直是钢铁研究的一个热点。

相对于碳钢,耐候钢具有良好的耐大气腐蚀性能的主要原因是:经过长期大气曝晒其表面上形成了稳定致密的保护性锈层,阻碍了腐蚀介质的进入,而在碳钢表面形成的锈层疏松,且有微裂纹存在,故对基体起不到保护作用。研究[8]表明在自然环境下生成稳定的保护性锈层至少需要3~10 a以上的时间,并且耐候钢在形成稳定化锈层之前,常常出现早期锈液流挂与飞散等污染周围环境的现象,特别是当大气中腐蚀性污染物 (如Cl^-和SO_2) 浓度较高时,耐候钢表面生成保护性的稳定锈层需要更长时间,甚至难以生成,这给耐候钢的使用与发展提出了新课题。为了解决这个问题,在耐候钢实际使用中一般有两种防护方法[9,10]。第一种就是跟普通碳钢一样采用涂装的方法,但是涂装不但极大的增加了使用成本和操作工序,而且对于大型构件也比较难以施行。第二种方法就是采用耐候钢表面稳定化处理技术,该技术是在耐候钢使用前对其构件表面进行处理,以缩短耐候钢表面稳定化锈层的形成过程及时间。实施该技术既可以避免耐候钢使用初期黄色锈液流挂的现象,防止污染,又能在其表面形成稳定的保护性锈层。本文首先介绍了耐候钢表面稳定化锈层的结构、形成演化过程及其影响因素,然后阐述了主要的耐候钢表面锈层稳定化处理技术和研究开发此技术时需要注意的问题及其发展趋势。

2 耐候钢表面锈层

2.1 锈层的形成

由于钢铁的大气腐蚀属于电化学过程,铁锈的形成在热力学上也是一个自发过程。铁锈是由开始的不稳定阳极产物和阴极产物在钢基体/电解质界面处沉积、结合转化形成的。这些腐蚀初始生成的亚稳态铁氧化物,逐步向稳态产物转化,在之后长期的时效过程中,晶态产物还可能向非晶态转化。

Evans 等[11]研究表明,当表面没有锈存在时,钢

定稿日期: 2014-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51201170和51131007),国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643300) 和国家材料环境腐蚀平台项目资助

作者简介: 石振家,男,1990年生,硕士生

通讯作者: 董俊华,E-mail: jhdong@imr.ac.cn,研究方向为金属腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.363

在潮湿的中性或碱性大气环境中腐蚀的阳极过程为Fe的溶解：

$$Fe = Fe^{2+} + 2e \tag{1}$$

阴极过程为O的还原：

$$2H_2O + O_2 + 4e = 4OH^- \tag{2}$$

钢在薄液膜下先发生阳极溶解，生成Fe^{2+}，随后水解并在干燥过程中转化为绿锈，绿锈在后续的化学氧化和电化学氧化中，在Cl^-大量存在时转化为β-FeOOH和γ-FeOOH以及非晶，在无Cl^-时转化为γ-FeOOH和非晶。β-FeOOH和γ-FeOOH也可以再进一步转化为α-FeOOH。处于非晶态的Fe的II价和III价氧化物可以晶化转化为Fe_3O_4，此外，β-FeOOH和γ-FeOOH可以通过阴极过程还原为Fe_3O_4。因此，随着腐蚀时间的延长，耐候钢表面稳定化的锈层，尤其是内锈层主要由还原生成的Fe_3O_4以及化学活性很低α-FeOOH组成，其中Fe_3O_4多存在于供氧不足的靠近钢基体的部位[12,13]。

2.2 锈层的组成与结构

锈层的组成及其性质与结构对钢的抗腐蚀性能影响很大[14]，此外，锈层相组成非常复杂，一般来说，耐候钢锈层相组成主要受环境条件、暴露时间和合金化元素等方面的影响：

环境条件包括大气的成分、湿度、温度以及光照等因素，不同环境下的锈层组成和结构有所差异，对锈层组成影响最大的是空气中的氯化物和SO_2。Cl^-浓度低时有利于生成α-FeOOH和γ-FeOOH；Cl^-浓度高时易于生成β-FeOOH[15]，保护性的α-FeOOH锈层难于形成，Cl^-和H_2O易于渗透锈层而使钢基体发生进一步腐蚀[16]。在含SO_2的工业环境，没有β-FeOOH的生成，锈层组成为α-FeOOH、γ-FeOOH、少量Fe_3O_4和一些无定形物质[17]。

Evans等[11]认为γ-FeOOH在初期形成，最后能转化成Fe_3O_4等形式的稳定产物。Yamashita等[18]根据在大气中曝晒25 a的碳钢和耐候钢表面生成的锈层的分析结果，提出了稳定保护性锈层的生长模式，认为稳定锈层是由保护性差的初始锈层γ-FeOOH，通过Cr置换超细针铁矿过渡到最终的保护性锈层，即：最初几年内，耐候钢外锈层由γ-FeOOH组成；几年后生成无定形的羟基氧化铁，然后转化成最终的锈层产物α-FeOOH。

合金元素不仅可以通过富集于内锈层来提高耐候钢的抗蚀性，而且还通过形成一些尖晶石型物质、替代特定位置的Fe原子或者形成间隙固溶体来改善锈的性质和结构。Kihira等[19]研究发现耐候钢表面锈层在不同形成时期具有不同的形态，保护性锈层中含有大量的无定形物质，他们认为内层无定形的锈为含有Cu、Cr、P的针状铁的氧化物。Misawa等[20]认为X射线衍射中的无定形物质是一种铁的氢氧化合物$FeO_x(OH)_{3-2x}$，这种物质含有一定量的结晶水，并形成致密均匀的锈层，从而成为抗大气腐蚀的屏障。

耐候钢表面稳定后的锈层分为内外两层：外层疏松多孔，内层致密。锈层的耐蚀性主要是由内层引起的，合金元素也是通过对内锈层作用提高耐候钢耐蚀性的。Yamashita等[18]研究了经长期曝晒(0.5~26 a)后耐候钢表面形成的锈层，发现耐候钢表面呈黑褐色，锈层分为内外两层：外锈层疏松，主要由γ-FeOOH组成；内锈层致密，主要由吸附在钢表面致密的纳米粒子α-FeOOH组成，这种致密的内锈层含有相当数量的Cr，而且无Si渗入，从而保护了耐候钢基体不受大气腐蚀介质的侵蚀。张全成[21]研究发现曝晒1a的耐候钢锈层发生了明显的分层现象，外锈层主要有FeO、$Fe(OH)_2$和γ-FeOOH构成，而内锈层主要由α-FeOOH构成。但发现内锈层上有裂纹存在，在内锈层中的裂纹处有Cr富集，在外锈层中合金元素的富集则不明显。Kamimura等[22]研究了在海岸工业地区经过27 a曝晒的耐候钢表面锈层，认为外锈层为γ-FeOOH和β-FeOOH，内锈层为α-FeOOH，并发现内锈层中有Cu的富集。

2.3 锈层的保护机理

各国对耐候钢的研究主要分为两个阶段，上世纪60年代以前，研究侧重于不同合金元素及含量对钢大气腐蚀性能的影响；上世纪60年代之后，研究转向于环境因素对耐候钢表面腐蚀产物的影响，并逐步开始阐述其耐蚀机理。

(1) 物理阻挡作用。Suzuki等[23]认为耐候钢锈层比普通碳钢的平均孔洞小，锈层致密，连续性好，与钢基体的附着力强，从而使锈层具有保护性。

(2) 细化锈层颗粒作用：Ishikawa等[24]通过氮气吸附方法估计了铁二元合金的锈层孔洞结构，认为通过添加Ni和Cr，使得锈层颗粒更加细小，从而提高保护性能。细化后的锈层颗粒构成纳米网状结构，增强了钢与水和空气之间的隔绝作用，抑制了氧气和水的供给，改变了钢中夹杂物存在的状态，降低了有害的夹杂数量，从而减少了腐蚀源点。

(3) 阳极钝化机理：Tomashov[25]认为锈层的电极电位较钢基体高，因此生成的锈层电阻较大，提高了钢的腐蚀电位，促使钢阳极钝化。

(4) 缓蚀剂机理：郝龙等[26]研究了模拟工业大气环境中MnCuP耐候钢表面锈层，认为P在腐蚀过程

中与Fe等形成难溶磷酸盐并在内锈层富集，起到减缓SO_2引起的酸腐蚀的作用。郝龙等[17]还认为，钢基体中的Mo在大气腐蚀过程中被氧化成难溶钼酸盐，同样起到缓蚀剂的作用。

(5) 离子选择性渗透机理：柯伟等[27]通过EDS发现MnCu耐候钢内锈层中Cl^-含量很低，使锈层表现出离子选择性特征。采用XPS等手段检测到海岸大气环境中耐候钢锈层中Cu的化学状态为+1价，通过同步辐射XRD测试、EXAFS测量及对其径向结构函数进行拟合等分析，认为Cu(I) 位于Fe_3O_4反尖晶石结构的正四面体中心，相当于取代了原来的中心离子Fe(III)。因此，正四面体中心的Cu(I) 对Fe(III) 的取代会在Fe_3O_4颗粒局部的某些格点上产生一定数目的负电荷，是耐候钢锈层排斥Cl^-进入锈层的原因。

Yamashita等[18]阐述了耐候钢中合金元素Cr提高耐蚀性的机理：Cr仅在内锈层富集，有利于致密的保护性内锈层形成，此外，Cr(III) 离子与结合O^{2-}共同占居在α-FeOOH晶胞中$FeO_3(OH)_3$八面体双键的空位上，使得锈层具有离子选择性，耐蚀性增强。

Chen等[28]报道当耐候钢基体中含4 mass%以上的Ni时，Ni(II) 原子取代反尖晶石氧化物中Fe(II) 原子，形成$NiFe_2O_4$，使其表面的锈层具有阳离子选择性，从而提高了含Ni耐候钢的耐蚀性。

Miyuki等[29]认为耐候钢锈层离子选择性渗透能力随着α-$Fe_{1-x}Cr_xOOH$中Cr含量的增加而减弱，当Cr含量超过3.8% (质量百分数) 时，锈层则具有阳离子选择性，阻碍了Cl^-离子等阴离子的侵入，从而使锈层具有保护性能。并且随着pH值升高，阳离子选择性渗透倾向增大。

Noda等[30]用低合金钢膜片 (20 μm) 在模拟沿海环境进行干/湿循环试验，使钢膜片表面全部转变成锈膜后，进行膜电位测定。结果表明Fe-1%Co、Fe-3%Co、Fe-0.8%Al锈膜具有阳离子选择性，从而使得Cl^-渗入锈层受到抑制，腐蚀速率减慢。

张全成等[6]研究了人工制备锈蚀相α-FeOOH、γ-FeOOH和α-$(Cr_xFe_{1-x})OOH$的离子选择性，结果说明α-FeOOH和γ-FeOOH膜呈现阴离子选择性，而α-$(Cr_xFe_{1-x})OOH$则具有阳离子选择性。他们同时还研究了在海洋性大气中腐蚀4 a的耐候钢的表面锈层，发现锈层具有良好的阳离子选择性，阻碍了氯离子的侵入，从而使得锈层具有良好的耐蚀性。

3 耐候钢表面锈层稳定化及其影响因素

3.1 耐候钢表面锈层稳定化的特征

从腐蚀动力学角度来说，耐候钢的大气腐蚀过程遵守幂函数规律[31]。实场曝晒实验表明大多数耐候钢腐蚀动力学遵循一段式演化规律，这是由于取样间隔时间比较长，造成了腐蚀初期数据的遗漏。实验室模拟大气腐蚀实验注重了腐蚀初期实验数据的采集后发现，在双对数坐标体系中，耐候钢的整个腐蚀动力学过程可以分为两个阶段。在腐蚀的初期，腐蚀速度较大，表现为动力学曲线斜率n值较大；在腐蚀的后期，腐蚀速度较小，表现为动力学曲线斜率n值较小。换言之，腐蚀速度在腐蚀的初期较大，而后呈现逐级递降的趋势。斜率n反映动力学过程的特性，也就是说，当$n>1.0$时，该动力学对应腐蚀速率增大的过程；当$n<1.0$时，该动力学对应腐蚀倾向减小的过程；当$n=1.0$时，该动力学过程中腐蚀速度保持不变，对应腐蚀过程由氧的扩散控制[32]，所以，n值越小，该过程中腐蚀速度越小[27]。一般认为当n值小于0.5时，耐候钢表面锈层进入稳定化状态，此外，转折点出现的早晚直接与锈层进入稳定化与否相关。

从锈层结构角度来说，耐候钢表面锈层的稳定化是锈层逐渐致密化的过程。稳定化前，锈层疏松、多孔，保护性较差；稳定后的锈层分为内外两层：外层依然疏松多孔；但内层致密、稳定，保护性好。

从锈层相组成角度来说，耐候钢表面锈层的稳定化是一个物相转变过程。稳定后的锈层分为内外两层：外层疏松多孔主要由γ-FeOOH组成；内层细小而且致密主要由α-FeOOH组成，不仅H_2O和O_2很难通过，甚至Cl^-也很难通过[33]，具有很好的防腐蚀效果。关于耐候钢表面是否生成了稳定锈层，Yamashita等[18]提出了一个评价指标，即用最终的保护性锈层(α-FeOOH)和保护性差的初始锈层 (γ-FeOOH) 的构成比值 (α/γ) 评定耐候钢锈层的稳定性。当比值大于2.0即可认为耐候钢表面锈层稳定，保护性好。也就是说锈层内α-FeOOH的含量愈多耐候钢的锈层稳定性愈好。

3.2 影响耐候钢表面锈层稳定化的因素

影响耐候钢表面锈层稳定化的环境因素比较复杂，随着气候、地区的不同，大气的成分、湿度、温度等因素均有很大差别，对锈层稳定化的影响也不同。一般而言，当大气环境腐蚀性较强时，耐候钢腐蚀速率较快，锈层较为疏松多孔，保护性较差，稳定的锈层难以形成，因此，耐候钢在腐蚀性较强大气环境中不容易形成稳定化的锈层。Li等[34]研究了高Cl^-含量大气环境中普碳钢和耐候钢的腐蚀行为，认为耐候钢表面锈层和普碳钢表面锈层一样不具有保护性，证明了高Cl^-含量大气中耐候钢锈层很难进入

稳定化状态。但是，如果腐蚀速率太慢，腐蚀产物很难在较短时间内均匀覆盖在钢表面，稳定化锈层的形成需要较长时间。董俊华[35]认为为使耐候钢尽快形成稳定化的锈层，使其在腐蚀初期维持一定的速率进行腐蚀，有助于表面锈层的均匀覆盖和加速稳定化过程。

一般认为，最初几年内，耐候钢内锈层由γ-FeOOH组成；几年后生成无定形的羟基氧化铁，然后转化成最终的锈层产物α-FeOOH。因此，耐候钢表面锈层达到稳定化状态是需要一定时间的。腐蚀初期，锈层中的γ-FeOOH相在电化学腐蚀过程可以还原为Fe_3O_4，起到加速腐蚀的作用，随着腐蚀时间的延长，锈层中γ-FeOOH逐渐还原为Fe_3O_4或向α-FeOOH相变转化，锈层逐渐稳定。

合金元素不仅可以通过富集于内锈层来提高耐候钢的抗蚀性，而且还通过形成一些尖晶石型物质、替代特定位置的Fe原子或者形成间隙固溶体来改善锈的性质和结构。在同样的大气环境条件下，耐候钢表面锈层较普碳钢锈层致密、稳定、更具保护性的原因是与钢中合金元素密不可分的。郝龙等[26]研究发现MnCuP耐候钢表面锈层达到稳定化状态所需时间较MnCu耐候钢短，说明合金元素的存在可以影响耐候钢表面锈层稳定化进程。

4 耐候钢表面锈层稳定化处理技术

为解决耐候钢裸露使用时早期锈液流挂与飞散问题，促进稳定锈层尽快形成，最有效的方法就是耐候钢表面稳定化处理技术。该技术是在耐候钢使用之前对构件表面进行处理，使其表面上形成一种可透气透水的膜，在该膜底下进行的腐蚀过程中，耐候钢表面将安全地进入靠稳定致密锈层自我保护的状态。实施该技术既可以避免耐候钢使用初期黄色锈液流挂的现象，防止污染，又能在其表面形成稳定的保护性锈层。目前国外开展的表面稳定化处理技术主要有[9,10,36-45]：

4.1 耐候性涂膜处理

耐候性涂膜处理即化学转化膜和特种有机涂层处理。首先钢基体进行耐候性底膜处理，在耐候钢表面形成以复合磷酸盐为主要成分的无机复合盐膜。然后在复合盐膜上涂丙烯类涂料，形成透气、透水良好的多孔栅格涂层。底膜的作用主要是促进耐候钢形成均匀致密的稳定化锈层，而多孔栅格涂层既可以允许一定量的空气、水通过到底层直至形成稳定化锈层，又能在初期固定锈层防止锈液流挂、飞散。在稳定化锈层形成之后，这个表面有机涂层逐渐消失，耐候钢外观不再有明显变化。

4.2 氧化物涂层处理

氧化物涂层处理是指在疏水性的载色剂中配上氧化物颜料以及促进锈化作用的添加剂，涂刷在耐候钢表面形成有机膜。由于这层膜的作用，锈液不会流挂。耐候钢表面形成稳定锈层后，有机膜脱落消失。它借助有机膜对早期耐候钢表面的保护以及使涂层中的改性组分与耐候钢表面发生作用而尽早形成保护性锈层，以此来抵御腐蚀性介质对耐候钢基体的侵蚀。

4.3 氧化铁-磷酸盐系处理

氧化铁-磷酸盐系由底漆和面漆组成，底漆含有磷酸 (磷酸盐)，氧化铁等，磷酸能使Fe^{2+}沉淀，当Fe^{2+}通过涂膜时被氧化成Fe^{3+}，从而促进α-FeOOH的形成。在环境腐蚀严重的地区，还需要涂刷面漆。面漆一般采用具有良好耐候性、耐蚀性的含氧化铁的丙烯树脂涂料。

4.4 新型表面稳定化处理技术

日本学者研究开发的新型表面稳定化处理技术，是在聚乙烯缩丁醛树脂中加入少量的硫酸铬，制成表面复合处理剂，直接在耐候钢表面涂15~20 μm厚的一层，涂膜和钢界面发生反应，能在短时间内使钢表面形成稳定化锈层。硫酸铬在钢表面液膜中解离出SO_4^{2-}和Cr^{3+}，其中SO_4^{2-}可以加速钢表面的腐蚀，促进α-FeOOH的形成，Cr^{3+}可以置换部分α-FeOOH生成稳定的α-$(Fe_{1-x}Cr_x)$OOH提高锈层的防护性能。反应初期析出的副产物硫酸铁，将随冲刷或风化不影响耐蚀性。

4.5 环保型无铬促进形成新锈层处理技术

日本川崎制铁公司开发的环保型无铬促进形成新锈层处理技术的基本原理是以微细铁氧化物和钼酸为原料，微细铁氧化物在腐蚀环境下形成锈核，促进了保护性锈层的形成，而钼酸分散在锈层中能够抑制Cl^-的穿透。

5 耐候钢表面锈层稳定化处理的研究出发点

锈层稳定化技术中如何有效地控制早期锈蚀，尽快形成致密稳定的锈层是耐候钢表面锈层稳定化处理技术的最终目的，也是研究开发稳定化处理技术要解决的关键问题。由于稳定锈层主要是由α-FeOOH组成，因此，如何在不同的大气环境下使锈层中获得更多的α-FeOOH是该技术的关键。此外，通过对耐候钢表面稳定锈层的研究发现，有些合金元素及其化合物容易在耐候钢表面的锈层裂纹和缺陷处富集析出，阻止外界腐蚀离子对钢基体的侵蚀。因此选择能够促进γ-FeOOH向α-FeOOH转变，或者其金属离子能够置换铁在锈层中富集的合金元

素是耐候钢表面稳定化技术的核心。文献报道的能够促进γ-FeOOH向α-FeOOH转变的合金元素主要有[2,46]：Cr，Ni，Al，Co，Si，Ca，Cu，Mo，P等。如何选择合适的金属元素离子以置换铁离子，加快置换速度，在短期内促使α-FeOOH非晶化，形成稳定锈层；并使Cu，P和Cr等合金元素在锈层中富集也是该项技术的关键之一。

从耐候钢腐蚀动力学角度讲，为使耐候钢尽快形成稳定化的锈层，避免腐蚀初期锈液的流挂，应尽快缩短耐候钢的初期腐蚀时间，使其尽快进入稳定阶段。一方面要适当降低耐候钢腐蚀初期的腐蚀速率，可以施加适量的缓蚀剂，如$NaNO_2$等；另一方面要加速Fe^{2+}向Fe^{3+}的转化，可以施加适量的氧化剂，如：过氧化物，如双氧水，过氧化钙，过氧化锌等。

耐候钢表面稳定化处理还有一个非常重要的环节就是有机涂膜材料的选取。无论是作为涂膜材料，还是作为载色剂或粘结剂，所选取的有机材料不但应该有良好的耐候性和耐蚀性，而且还应该具有多孔栅格的特性。既可以允许一定量的空气和水通过涂膜到达钢基体直至生成稳定锈层，又能够阻挡腐蚀初期锈液的流挂与飞散导致的环境污染问题。

6 耐候钢表面锈层稳定化处理的展望

综上所述，作为一种经济高效的钢材，耐候钢是非常有应用前景的。但是在自然环境下裸露使用时，在形成稳定锈层之前钢表面会发生锈液流挂、飞散等现象，造成了环境污染等问题，制约了其发展。耐候钢表面稳定化处理技术，能够促进锈层由γ-FeOOH向α-FeOOH转变，缩短稳定锈层形成的时间，因而可以很好解决上述问题，耐候钢经过锈层稳定化处理之后，其应用前景将会更加广阔。随着耐候钢在我国的应用越来越广泛，耐候钢的服役环境也逐渐由原来的单一型海岸大气或工业大气向复合型大气甚至高湿热大气环境扩展，这就要求在开发锈层稳定化处理技术时，必须考虑耐候钢的服役环境。目前国内还没有开发出比较成熟的能够广泛应用的耐候钢表面稳定化技术，对耐候钢构件的保护还是以涂装或热浸镀锌、热浸镀铝及热浸镀铝合金为主，这极大的增加了耐候钢的应用成本。因而在低成本的前提下，借鉴国外的经验，根据我国大气环境特点，针对不同的大气环境类型，开发出具有环境针对性的且经济实用的新型表面稳定化处理技术，具有显著的经济价值和重大的社会意义。

参考文献

[1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 3

[2] 刘国超, 董俊华, 韩恩厚等. 耐候钢锈层研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 268

[3] 王光雍, 王海江, 李兴濂等. 自然环境的腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业版社, 1997

[4] 松岛岩著, 靳裕康译. 低合金耐蚀钢——开发、发展及研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004

[5] 梁彩凤, 侯文泰. 合金元素对碳钢和低合金钢在大气腐蚀中耐腐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17: 87

[6] 张全成, 王建军, 吴建生等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋大气腐蚀性能的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37(2): 193

[7] 张全成, 吴建生, 郑文龙等. 耐候钢的研究与发展现状 [J]. 材料导报, 2000, 14(7): 12

[8] Sei J O, Cook D C, Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 1687

[9] 曹长娥. 日本耐大气腐蚀钢板表面处理技术 [J]. 材料保护, 1999, 32(11): 9

[10] 刘丽宏, 李明, 李晓刚等. 耐候钢表面锈层稳定化处理用新型涂层研究 [J]. 金属学报, 2004, 40(11): 1195

[11] Evans U R. Mechanism of rusting [J]. Corros. Sci., 1969, 9(11): 813

[12] 董杰, 董俊华, 韩恩厚等. 低碳钢带锈电极的腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 414

[13] 董杰, 董俊华, 韩恩厚等. 低碳钢在模拟酸雨大气条件下的锈蚀演化 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 1

[14] Nishimura T, Katayama H, Node H, et al. Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments [J]. Corros. Sci., 2000, 42(9): 1611

[15] Itagaki M, Nozue R, Watanabe K, et al. Electrochemical impedance of thin rust film of low-alloy steels [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 1301

[16] Castano J G, Botero C A, Restrepo A H, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 216

[17] Hao L, Zhang S X, Dong J H, et al. A study of the evolution of rust on Mo-Cu-bearing fire-resistant steel submitted to simulated atmospheric corrosion [J]. Corros. Sci., 2012, 54: 244

[18] Yamashita M, Miyuki H, Nagano H. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36: 283

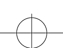
[19] Kihira H, Ito S, Murata T. Quantitative classification of patina conditions for weathering steel using a recently developed instrument [J]. Corrosion, 1989, 45: 347

[20] Misawa T, Hashimoto K, Shimodaira S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature [J]. Corros. Sci., 1974, 14: 131

[21] 张全成, 吴建生, 陈家光等. 暴露1年的耐大气腐蚀用钢表面锈层分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21: 297

[22] Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2799

[23] Suzuki S, Saito M, Kimura M, et al. A new method for describing the atomic-scale structure of rusts formed on the iron based alloy surfaces [J]. ISIJ Int., 2003, 43: 366



[24] Ishikawa T, Maeda A, Kandori K, et al. Characterization of rust on Fe-Cr, Fe-Ni, and Fe-Cu binary alloys by Fourier transform infrared and N-2 adsorption [J]. Corrosion, 2006, 62: 559

[25] Tomashov N D. Development of the electrochemical theory of metallic corrosion [J]. Corrosion, 1964, 20: 7

[26] Hao L, Zhang S X, Dong J H, et al. Atmospheric corrosion resistance of MnCuP weathering steel in simulated environments [J]. Corros. Sci., 2011, 53(12): 4187

[27] 柯伟, 董俊华. Mn-Cu钢大气腐蚀锈层演化规律及其耐蚀性的研究 [J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1365

[28] Chen X H, Dong J H, Han E-H, et al. Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel [J]. Mater. Lett., 2007, 61: 4050

[29] Miyuki H, Yamashita M, Fujiwara M, et al. Ion selective properties of rust membranes and protective effect of stable rust layer formed on weathering steel [J]. Zairyo-to-Kankyo, 1998, 47: 186

[30] Noda K, Nishimura T, Masuda H, et al. Ion selective permeability of the rust layer on Fe-Co and Fe-Ni low alloy steel [J]. J. Jpn. Inst. Met., 1999, 63: 1133

[31] Pourbaix M. The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion in Atmospheric Corrosion [M]. New York: Wiley & Sons, 1982

[32] Dong J H, Ke W. Fitting and evolution of atmospheric corrosion of low alloy steels under wet/dry cyclic corrosion test [A]. The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing [C]. Waikoloa, Hawaii USA, 2013

[33] Hao L, Zhang S X, Dong J H, et al. Corrosion evolution of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere [J]. Corros. Sci., 2012, 58: 175

[34] Li Q X, Wang Z Y, Han W, et al. Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 365

[35] 董俊华. Mn-Cu低合金钢在模拟海岸大气条件下的锈蚀演化规律 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 261

[36] 徐小连，徐承明，陈义庆等. 耐候钢及其表面处理技术的开发 [J]. 鞍钢技术, 2007, 345(3): 18

[37] 夏茂森, 关小军, 蒋善玉. 耐大气腐蚀钢及表面稳定化处理的研究综述 [J]. 山东冶金, 2007, 29(2): 4

[38] 李明, 刘丽宏, 李晓刚. 耐候钢锈层稳定化处理技术及其评价方法 [J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(4): 5

[39] 张全成, 吴建生, 郑文龙等. 耐候钢表面锈层稳定化过程研究 [J]. 上海冶金, 2004, 26(3): 10

[40] 王建军, 郑文龙, 陈家光等. 表面涂层改性技术在提高耐候钢抗海洋性大气腐蚀中的应用 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 53

[41] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平等. 耐大气腐蚀钢的研究概况 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 86

[42] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平等. 耐候钢的腐蚀及表面稳定化处理技术 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(12): 515

[43] 张朝生. 新型耐大气腐蚀性能钢板处理技术的开发 [J]. 宽厚板, 1999, 5(5): 21

[44] 曹长娥. 日本耐大气腐蚀钢板表面处理技术 [J]. 材料保护, 1999, 32(11): 9

[45] 岸川浩史, 幸英昭, 原修一等. 新耐大气腐蚀性能表面处理钢板的开发 [J]. 住友金属, 1998, 50: 48

[46] C. 莱格拉夫, T. 格雷德尔著, 韩恩厚译. 大气腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

